Ueber die

Einwirkung von Aethoxylphosphorchlorür

auf secundäre aliphatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Louis Mottek

Apotheker aus Berlin.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1903.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten haben A. Michaelis und seine Schüler gezeigt, dass der Stickstoff und der Phosphor in ihren organischen Verbindungen eine bedeutende Affinität zu einander besitzen und sehr zahlreiche reaktionsfähige Körper liefern, während von den anorganischen Verbindungen nur wenige meist indifferente Körper wie z. B. das Phospham und eine Reihe amidierter Derivate der Phosphorsäure bekannt sind. Der Ausgangspunkt für die oben angeführten organischen Phosphor-Stickstoffverbindungen waren die Produkte der Einwirkung von primären und sekundären Aminen der aliphatischen und aromatischen Reihe auf die Chloride des Phosphors, sowie auf Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid. Man erhält so zunächst aus dem Phosphortrichlorid durch Ersatz von einem oder zwei Chloratomen durch Aminreste primäre oder sekundäre N-Chlorphosphine. Bis jetzt sind in dieser Beziehung nur Derivate der sekundären Amine untersucht worden, z. B. des Diaethylamins und seiner Homologen, sowie des Methyl- und Aethylanilins. Aus diesen bilden sich also Verbindungen von der Zusammensetzung

$$P{-}N(C_2H_5)_2 \diagdown Cl_2, \quad P{-}N(C_3H_7)_2 \diagdown Cl_2, \quad P{-}NCH_3C_6H_5 \diagdown Cl_2$$

Die noch möglichen sekundären N-Chlorphosphine sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden und dürften noch Gegenstand zur näheren Untersuchung werden.

Bei Ersetzung aller drei Chloratome resultieren die tertiären N-Phosphine, von denen die der sekundären aliphatischen Amine,[1] das Tripiperidin-N-Phosphin und das Tritetrahydrochinolin-N-Phosphin bekannt sind, sowie einige ähnliche Verbindungen, die unten näher beschrieben sind.

Die geannten Chlorphosphine und Phosphine werden durch die Bezeichnung „N" vor dem Namen der Verbindung von den eigentlichen Chlorphosphinen und Phosphinen unterschieden, bei denen der Phosphor direkt an Kohlenstoff gebunden ist. Ebenso kann man „O"- und „S"-Chlorphosphine und Phosphine unterscheiden bei denen der Phosphor an O oder S gebunden ist.[2]

Die primären N-Chlorphosphine der sekundären Amine entstehen nach der Gleichung:

$$2R_2NH + PCl_3 = R_2NPCl_2 + R_2NH\,H\,Cl$$

Sie bilden im allgemeinen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Diisobutylaminchlorphosphins i. $(C_4H_9)_2$- N-PCl_2, welches eine Krystallmasse darstellt, und werden sämtlich von Wasser leicht zersetzt. Die tertiären N-Phosphine entstehen durch Wechselwirkung von sechs Molekülen des Amins mit einem Molekül des Phosphorchlorides und sind teils flüssige, teils krystallinische Körper, von denen einige einen aromatischen Geruch besitzen. Am besten bekannt ist das, wie oben angeführt, von A. Michaelis und Luxembourg durch Einwirkung

1) Ann. Chem. 235, 189.
2) Annal. 293, 193.

von Piperidin auf Phosphortrichlorid erhaltene tertiäre Tripiperidin-N-Phosphin, welches weisse bei 36—37° schmelzende Krystalle darstellt.

$$PCl_3 + 6C_5H_{10}NH = P\text{-}(C_5H_{10}N)_3 + 3C_5H_{10}NHHCl.$$

Auch andere der aromatischen Reihe angehörigen N-Phosphine sind, wie schon oben angegeben bekannt, wie das von A. Michaelis und Schlüter[1] dargestellte Phenyldipiperidin N-Phosphin $C_6H_5P(NC_5H_{10})_2$ und das Phenyltetrahydrochinolin-N-Phosphin

$$C_6H_5P(NC_9H_{10})_2$$

welche durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Piperidin, resp. auf Tetrahydrochinolin erhalten worden sind. Dieselben sind bedeutend beständiger als das Tripiperidin-N-Phosphin, da sie selbst durch längeres Kochen mit Wasser eine Veränderung nicht erleiden.

Roeber[2] erhielt noch einige N-Phosphine durch Einwirkung von Piperidin auf Monochlorphenylchlorphosphin, Anisyl und Phenetylchlorphosphin.

Obgleich in den N-Phosphinen das Phosphoratom nicht direkt an Kohlenstoff, sondern an Stickstoff und dieser wieder an Kohlenstoff gebunden ist, zeigen sie doch die charakteristischen Eigenschaften der echten Phosphine, denn sie addieren Alkyljodid, Schwefel und Sauerstoff.

So hat Luxembourg durch Einwirkung von Methyljodid auf das Piperidin N-Phosphin leicht die Phosphoniumverbindung $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$ und hieraus

1) Berichte XXXI. 1041.
2) Dissert. Rostock 1896.

das Tripiperidinmethyl-N-phosphoniumhydroxyd

$$(C_5 H_{10} N)_3 - P CH_3 . OH$$

erhalten. Ein gleiches Verhalten zeigt das Tetrahydrochinolin, das mit $P Cl_3$ das tertiäre Phosphin $(C_9 H_{10} N)_3 P$ bildet. Durch Erhitzen dieses Tripiperidin-N-Phosphins mit Schwefel im Oelbade auf 120—130° entsteht das Tripiperidin-n-phosphinsulfid $(C_5 H_{10} N)_3 PS$ in weissen glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 117—118° liegt. Das Piperidin-N-phosphinoxyd $(C_5 H_{10} N)_3 PO$ hat Werner[1] aus Piperidin und Phosphoroxychlorid erhalten.

Ebenso nimmt das aliphatische O-Phosphin

$$(C_2 H_5 O)_3 P$$

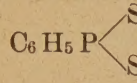
(Annalen 175, 15), wie Zimmermann fand, Sauerstoff auf und geht in Phosphorsäureaethylester über. Als besondere Eigenschaft der echten Phosphine ist ihre Verbindungsfähigkeit mit Schwefelkohlenstoff hervorzuheben. Sie addieren direkt CS_2 oft unter explosionsartigen Erscheinungen zu krystallisierten roten Verbindungen

$$P (C_2 H_5)_3 C S_2$$

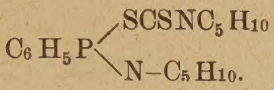
(Hofmann, Ann. Chem. Suppl. I. 26). Bringt man dagegen Schwefelkohlenstoff zu einer ätherischen oder alkoholischen Lösung des Phosphins, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. Die Eigenschaften dieses Körpers sind so charakteristisch, dass Hofmann sich des Schwefelkohlenstoffes als Reagens auf die Phosphorbasen bedient hat. Die N-Phosphine zeigen mit Schwefelkohlenstoff zuerst ebenfalls Rotfärbung, welche aber nach kurzer Zeit verschwindet, indem durch die Affinität der Piperidinreste zu Schwefelkohlenstoff

1) Dissert. Rostock 1896.

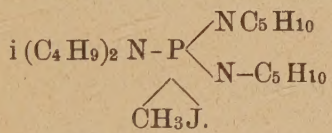
eine Umlagerung eintritt. Die erhaltene Verbindung hatte entweder die Zusammensetzung



oder



Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die sekundären Amine der aliphatischen Reihe zur Darstellung von N-Phosphinen dieser Amine ist von A. Michaelis und Schalhorn[1] eingehend untersucht worden. Bei den sekundären aliphatischen Aminen gelang es Schalhorn nicht, tertiäre N-Phosphine darzustellen, dagegen erhielt er aus dem primären Diisobutyl-N-chlorphosphin durch Piperidin ein Phosphin, welches sich nur in Form des krystallisierten Jodmethylats isolieren liess.



Durch diese Untersuchungen ist der Beweis erbracht, dass die Chloratome im Phosphortrichlorid ganz oder teilweise durch stickstoffhaltige Radikale ersetzt werden können, und dass die tertiären N-Phosphine die Eigenschaften der echten Phosphine besitzen.

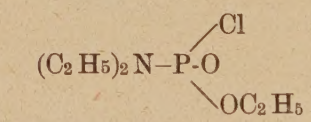
Ebenso lassen sich in Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid die Chloratome durch Amine

1) Ber. d. d. chem. Ges. 29,711 und Th. Schalhorn: Ueber einige N-Chlorphosphine der sekundären aliphat. Amine. Inaug. Diss. Rostock 1899.

ersetzen. Werner und Gmeiner haben ebenfalls unter Anwendung von sekundären Aminen so eine grosse Anzahl von N-Oxychlorphosphinen, wie $(C_2H_5)_2NPOCl_2$, $(C_3H_7)_2NPOCl_2$ untersucht und Hülsberg erhielt die Sulfochlorphosphine

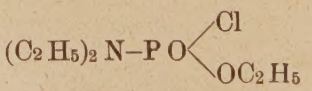
$$(C_2H_5)_2N\text{-}PSCl_2.$$

Alle diese Körper zeichnen sich durch grössere Beständigkeit, als die Chlorphosphine aus, werden z. B. von Wasser nur langsam verändert und besitzen einen eigentümlichen Geruch. Sekundäre Chlorphosphine lassen sich hier nur schwer, tertiäre Phosphine leichter erhalten.[1] Lässt man dagegen auf ein Derivat des Phosphoroxychlorides, in welchem ein Chloratom durch OC_2H_5 ersetzt ist, ein sekundäres Amin einwirken, so können nach den Untersuchungen von Ratzlaff beide noch vorhandene Chloratome ganz oder teilweise durch aliphatische Aminreste ersetzt werden, indem die Verbindungen



und $[(C_2H_5)_2N]_2{=}POOC_2H_5$ entstehen.

Aus der ersten Verbindung



konnte Ratzlaff durch Erhitzen im Oelbade unter gewöhnlichem Druck leicht Chloräthyl abspalten, wobei eine feste Substanz hinterblieb, die sich beim Um-

1) Michaelis, Ann. Chem. 325, 199.

krystallisieren als Phosphinodiäthylamin ergab, welches nach der Formel:

$$C_2H_5\,O\,P(C_2H_5)_2N = C_2H_5Cl + PO_2(C_2H_5)_2N$$
$$Cl\,/\,O$$

entstanden war.

Phosphinoverbindungen, bei denen der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist, sind auch von A. Michaelis[1] und Landmann durch Einwirkung von Phosphinsäuren auf die Chloride derselben dargestellt worden.

$$C_6H_5PO(OH)_2 + C_6H_5POCl_2 = 2\,C_6H_5PO_2 + 2\,HCl.$$

Durch diese interessanten Tatsachen veranlasst, stellte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis eingehende Untersuchungen an über die Einwirkung von Oxyäthylphosphorchlorür auf sekundäre Amine, und zwar einerseits auf aliphatische Diamine, nämlich auf Diäthylamin und Dipropylamin, andrerseits auf Piperidin. Das Aethoxylphosphorchlorür gehört nach der Nomenclatur von A. Michaelis zu den O-Chlorphosphinen, da hier der Phosphor durch Vermittlung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist.

Durch Einwirkung von sekundären Aminen gelang es mir auch hier, die Chloratome ganz oder teilweise zu ersetzen. Ich erhielt durch Umsetzung von 1 Mol. Aethoxylphosphorchlorür mit 4 Mol. des Amins das Aethoxybisaminphosphin, mit 2 Mol. des Amins die entsprechenden N-Chlorphosphine. Diese lassen sich nur im Vakuum destillieren und bilden an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unter Zersetzung Feuchtigkeit anziehen,

1) Berichte XXV, 1748, Annal. 293, 207.

während die ersteren ebenfalls nur im Vakuum destillierbar, aber an der Luft und gegen Wasser beständiger sind.

Auch das Oxyäthyldiäthylaminchlorphosphin spaltet sich bei 170—190 ° im Oelbade erhitzt zunächst Chloräthyl ab unter Zurücklassung einer rotgefärbten dicken Flüssigkeit. Letztere mit Benzol behandelt, lässt bei der Filtration unreinen roten Physphor ungelöst auf dem Filter zurück, während in der Lösung Verbindungen enthalten sind, welche bei weiterer Verarbeitung sich als phosphorige Säure, Phosphorsäure, salzsaures Diäthylamin und die ätherlösliche Phosphinoverbindung des Diäthylamins erwiesen haben. Auf diese Weise gelangte ich zu der oben erwähnten von Ratzlaff dargestellten Phosphinoverbindung. Die Zersetzung dieses Oxäthyldiäthylaminchlorphosphins lässt sich nicht, wie bei der um einen Sauerstoffatom reicheren Verbindung durch eine Gleichung ausdrücken. Wahrscheinlich verläuft die Zersetzung desselben ähnlich, wie die des Oxäthylphosphorchlorürs beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 165°, wobei nach Chambon (Beilstein 1, 327) Chloräthyl, Phosphor, Phosphortrichlorid und Phosphorsäureanhydrid entstehen. An Stelle des letzteren bildet sich hier das Phosphinodiäthylamin.

Die oben angeführten Erfolge Louxenburg's liessen es nicht uninteressant erscheinen, das Verhalten des Jodmethyls, Schwefels und Sauerstoffs gegen die Aethoxybis-N-Phosphine zu untersuchen. Es gelang mir durch Anlagerung von Jodmethyl das Oxäthyldipiperidinphosphoniumjodid und hieraus durch feuchtes Silberoxyd das Phosphoniumhydroxyd zu erhalten. Dieses Phosphoniumjodid bildet weisse Krystalle, welche in Aether

unlöslich sind und bei ungefähr 63° schmelzen. Beim Aufbewahren verändert sich der Körper leicht, indem wahrscheinlich dieselbe Zersetzung erfolgt, wie sie bei den Jodmethylaten des Oxäthylbisdiäthylamin und Dipropylaminphoshin nachgewiesen wurde. Diese addieren ebenfalls leicht Jodmethyl, das Jodmethylat ist aber flüssig und analysenrein nicht mehr zu erhalten. Die gebildete in Aether unlösliche Flüssigkeit wird allmählich wieder in Aether löslich, indem sich unter Abspaltung von Jodäthyl das Diäthylamid der Methylphosphinsäure bildet:

$$(C_2H_5O)\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle J}{P}}[N(C_2H_5)_2]_2 = CH_3PO[N(C_2H_5)_2]_2 + C_2H_5J$$

Nebenher bildet sich etwas jodwasserstoffsaures Diäthylaminsalz, phosphorige Säure und Phosphorsäure, die wahrscheinlich durch etwa vorhandene Feuchtigkeit erzeugt werden. Diese interessante Umsetzung des Jodmethylats hat eine gewisse Analogie mit der Veränderung, welche die Jodmethylate der O-Phosphine nach den Untersuchungen von R. Kaehne[1] erleiden. Dieser bewies, dass das Jodmethylat des Triphenol-O-Phosphins $CH_3-\overset{\displaystyle J}{\underset{}{P}}\equiv(OC_6H_5)_3$ mit Alkali Phenol und den Phenolester der Methylphosphinsäure bildet:

$$CH_3-\overset{\displaystyle J}{\underset{}{P}}\equiv(OC_6H_5)_3 + NaOH = NaJ$$

$$+ CH_3\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{\underset{\displaystyle O}{P}}:(OC_6H_5)_2 + C_6H_5OH.$$

1) Dissert. Rostock 1898.

Ebenso bildet sich durch Zersetzung von Jodmethyl und Triäthylphosphorigsäureester Methylphosphinsäure, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:

$$(C_2H_5O)_3P(J)-CH_3 = CH_3PO(OH)_2 + C_2H_5J + 2C_2H_4$$

Nach der Methode von Luxembourg (Ber. 28, 2205) erhielt ich durch Erhitzen der Oxäthylbis-N-Phosphine mit trocknem Schwefel im Einschmelzrohr Sulfoverbindungen, ähnliche, wie sie Hülsberg erhalten hat, (Dissert. Rostock 96). Die entsprechende Sauerstoffverbindung entstand durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd „Merck“ auf die Oxäthyl-N-Phosphine. Dagegen konnte ich keine Brom-Additionsprodukte erhalten, da bei der Reinigung des Einwirkungsproduktes Zersetzung eintrat.

Experimenteller Teil.

Darstellnng von Aethoxylphosphorchlorür.

Die Chlorverbindungen des Phosphors zersetzen sich in ähnlicher Weise mit Alkohol, wie mit Wasser. Es treten hier Aethoxyl, dort Hydroxylgruppen unter gleichzeitiger Abgabe von Salzsäure in die Verbindung des Phosphors ein. Die Aethoxylchloride können leicht erhalten werden, während Hydroxylchloride des Phosphors nicht beständig sind. Wichelhaus (Annal. Suppl. VI, 262) hat erstere einer genaueren Untersuchung unterworfen und eingehend beschrieben. Je nachdem nun ein, zwei, oder alle drei Chloratome durch Aethoxyl ersetzt werden, entstehen folgende Körper:

I. $PCl_3 + C_2H_5OH = PCl_2OC_2H_5 + HCl.$

II. $PCl_3 + 2C_2H_5OH = PCl(OC_2H_5)_2 + 2HCl.$

III. $PCl_3 + 3C_2H_5OH = P(OC_2H_5)_3 + 3HCl.$

Während die tertiären Verbindungen leicht darzustellende, destillierbare Flüssigkeiten sind, zersetzen sich die sekundären, durch Einwirkung von 2 Mol. Alkohol erhaltenen Körper leicht und lassen sich daher schwer reinigen. Die primäre Verbindung lässt sich unter nur sehr geringer Zersetzung destillieren. Die Reaktion ist in Wirklichkeit nicht so einfach, wie oben angegeben, sondern es tritt neben der Bildung

von Salzsäure Abspaltung von Chloräthyl und Abscheidung von amorphen Phosphor ein. Das Aethoxylphosphinchlorür oder Aethoxylphosphorchlorür wird nach Mentschutkin (Graham-Otto-Michaelis Band 2, 329) in folgender Weise dargestellt:

Auf ein Mol. Phosphortrichlorid in geringem Ueberschuss lässt man die äquivalente Menge (1 Mol.) völlig wasserfreien über Natrium destillierten Alkohols tropfenweise aus einem Tropftrichter einwirken. Es erfolgt eine äusserst heftige Reaktion, und Ströme von Chlorwasserstoffgas entweichen. Während zuerst durch Eiswasser gekühlt werden muss, wird der Kolben zuletzt auf dem Wasserbade erwärmt, um die Salzsäre zu verjagen. Hierauf der Destillation unterworfen, geht die Gesamtmenge zwischen 90—125° über unter Aufblähen und Abscheidung von amorphem Phosphor. Das Destillat bei gewöhnlichem Druck einer fraktionierten Destillation unterworfen, zeigt für das reine Aethoxylphosphinchlorür den konstanten Siedepunkt von 117—118°.

Oxaethylbisdiaethylaminphosphin.

$C_2H_5OP = [(C_2H_5)_2N]_2$

Die Reaktionsfähigkeit, welche die aliphatischen Amine mit den Phosphortrichloriden zeigen, liess vermuten, dass das Aethoxylphosphinchlorür analoge Produkte liefern würde. Ich liess zuerst Diäthylamin auf die genannte Verbindung so einwirken, dass für die beiden noch ersetzbaren Chloratome zwei Moleküle des Amins eintreten, während die sich bildenden zwei Moleküle Chlorwasserstoff mit der überschüssigen Base als salzsaures Salz abgeschieden werden sollten.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man 1 Mol. (15,09 gr) Oxäthylphosphinchlorür, welches mit 60,0 gr Aether verdünnt ist, aus einem Tropftrichter nach und nach in eine ebenfalls mit Aether stark verdünnte Lösung von 4 Mol. (30,0 gr) Diäthylamin hinzutropfen. Mit Vorteil wendet man einen geringen Ueberschuss von etwa 1,0 gr Diäthylamin für je 15,09 gr Aethoxylphosphorchlorür an. Unter Bildung weisser Nebel tritt die Raktion ruhig ein, wenn der Kolben mit Eiswasser gekühlt wird. Während der Reaktion scheidet sich salzsaures Diäthylamin aus, sodass nach beendeter Reaktion der ganze Kolbeninhalt zu einem weissen Brei erstarrt ist. Der Prozess erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5OPCl_2 + 4(C_2H_5)_2NH = C_2H_5OP[(C_2H_5)_2N]_2 + 2(C_2H_5)_2NHHCl.$$

Den Kolbeninhalt lässt man nun einige Zeit stehen und schüttelt ihn öfters um. Um das ausgeschiedene salzsaure Diäthylamin zu entfernen, wird mittelst Saugpumpe schnell filtriert. Die ätherische Lösung wird nun verdampft, wobei ein farbloses Oel hinterbleibt, welches intensiven Phosphingeruch besitzt. Dasselbe wird weder beim Stehen im Vakuum, noch beim Reiben in der Kälte fest und destilliert nur im Vacuum unzersetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich noch wenige Krystalle von salzsaurem Diäthylamin aus, durch Filtrieren mit einem trocknen Filter entfernt man dieses und unterwirft das Filtrat der Destillation im luftverdünnten Raume. Es geht bei 105—108° und 28 mm Druck über. Sollte sich noch salzsaures Diäthylamin ausscheiden, so überlässt man die Flüssigkeit

der Ruhe, bis das genannte Salz völlig auskrystallisiert ist. Nach etwa 10 Tagen war in einer Probe nach Zersetzung der Verbindung mittelst Salpetersäure kein Chlor nachweisbar. Die Ausbeute betrug ungefähr 45 % des angewandten Diäthylamins. Ganz besonders ist zu beachten, dass bei dieser und den meisten folgenden Verbindungen ganz trockene Apparate angewandt werden müssen, da sonst bei der Destillation Zersetzung eintritt.

Die Analyse führte zur Formel:

$$C_2 H_5 O . P : [N (C_2 H_5)_2]_2.$$

Mol. Gewicht 220.

Kohlenstoffbestimmung.

I. a) 0,1452 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,1482 H_2O und 0,2902 CO_2.

b) 10,1606 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,1702 H_2O und 0,8228 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:	
für die Formel		
$C_6 H_{15} ON_2 P$:		
	a	b
C = 54,54 %	C = 54,50	54,81 %.
H = 11,36 „	H = 11,34	11, 7 „

Stickstoffbestimmung.

0,1100 g der angewandten Substanz ergaben bei 16° und 769 mm Barometerstand 11,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,72 %	N = 12,65 %.

Für die Phosphorbestimmung wurden 0,2172 gr Substanz angewandt und ergaben 0,1078 gr $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 14,09 %	P = 13,81 %.

Die Verbrennung dieser Verbindung wurde im offenen, aber möglichst langen Rohr und langsam ausgeführt. Die Bestimmung des Phosphors erfolgte in der Weise, dass die Verbindung im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört und dann die gebildete Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise vermittelst Magnesiamixtur gefällt wurde.

Das Oxäthylbisdiäthylaminphosphin ist ein ziemlich beständiger Körper, welcher von kaltem Wasser nicht angegriffen wird, auf demselben schwimmt und beim Schütteln mit diesem in kleine Tröpfchen suspendiert wird. Die Flüssigkeit ist von öliger Beschaffenheit und besitzt den charakteristischen Phosphingeruch. In Alkohol, Aether, Benzol und Choroform ist das Phosphin leicht löslich, von conc. Säuren dagegen wird es unter Zersetzung gelöst. Von verdünnten Säuren wird es ebenfalls leicht gelöst, aber nicht sofort zersetzt.

Neutralisiert man die Lösung unter Abkühlung mit Alkali, so wird ein Teil der Verbindung unverändert abgeschieden und lässt sich vermittelst Aether wieder ausschütteln. Beim Eindampfen oder Verdunsten der sauren Lösung tritt jedoch immer eine Zersetzung in phosphorige Säure und Diäthylamin ein, sodass sich Salze der Verbindung nicht erhalten lassen. Die Verbindung vereinigt sich leicht mit Sauerstoff, Schwefel und Jodmethyl.

Oxaethylbisdipropylaminphosphin.

$C_2 H_5 O . P: [N (C_3 H_7)_2]_2$

Die Darstellung entspricht jener der Diäthylaminverbindung.

Vier Moleküle = 30,0 g Dipropylamin wurden in der vierfachen Menge wasserfreien Aethers gelöst und aus einem Scheidetrichter tropfenweise 1 Mol. = 10,915 g Oxäthylphosphinchlorür ebenfalls mit der vierfachen Menge wasserfreien Aethers verdünnt hinzugetröpfelt, wobei mit Eiswasser gekühlt werden musste. Nach einigen Stunden wurde das in Aether unlösliche salzsaure Dipropylamin möglichst schnell an der Wasserpumpe abfiltriert, mehrmals mit Aether ausgewaschen und das Filtrat vom Aether durch Destillation auf dem Wasserbade befreit. Nach nochmaliger schneller Filtration unterwarf ich das hinterbliebene Oel der fraktionierten Destillation im Vakuum unter Anwendung eines Kapillarrohres und kleinen Kühlers.

Am Anfange der Destillation gingen einige Tropfen des im Ueberschuss angewandten Dipropylamins über. Die Temperatur stieg dann auf 143—147° bei 29 mm Druck. Ziemlich konstant ging eine klare wasserhelle Flüssigkeit in die gewechselte Vorlage über. Im Kolben trat zuletzt Zersetzung unter Abscheidung von amorphem Phosphor ein.

Die Einwirkung des Aethyl-O-Chlorphosphins auf das Dipropylamin war nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_2 H_5 O P Cl_2 + 4 (C_3 H_7)_2 NH = C_2 H_5 O P [(C_3 H_7)_2 N]_2 + 2 (C_3 H_7)_2 NH HCl.$$

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Verbrennung.

0,2478 g angewandte Substanz ergaben 0,2722 g H_2O und 0,5508 g CO_2, entsprechend einem Gehalt von 12,20 % H und 60,62 % C.

Zur Stickstoff bestimmung wurden 0,2028 g Substanz im Rohr verbrannt. Ich erhielt 17,4 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und 772 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 9,92% N.

Zur Phosphorbestimmung wurden 0,3876 gr Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure auf 180° erhitzt. Die entstandene Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt ergab nach dem Glühen 0,1528 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalt von 10,97 % P.

Demnach ergiebt sich für obige Formel folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,86 %	C = 60,62 %
H = 11,95 „	H = 12,20 „
N = 10,14 „	N = 9,92 „
P = 11,23 „	P = 10,97 „

Das reine Oxäthylbisdipropylaminphosphin ist eine ölige Flüssigkeit, welche gegen kaltes Wasser ziemlich beständig ist und auf demselben schwimmt. In Aether, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich und reagiert schwach alkalisch. Gegen Säuren verhält es sich ebenso wie das Oxäthylbisäthylaminphosphin. Auch verbindet es sich mit Schwefel, Sauerstoff und Jodmethyl.

Oxäthyldipiperidinphosphin.

$C_2 H_5 O . P(N . C_5 H_{10})_2$.

Obige Verbindung stellte ich ganz entsprechend den vorhergehenden Verbindungen in folgender Weise dar:

Auf 1 Mol. des Aethyl-O-Chlorphosphins sind vier Moleküle Piperidin erforderlich. Zu 30,0 g Piperidin, welche sich in einem Kolben mit der vierfachen Menge wasserfreien Aethers verdünnt befanden, liess ich allmählich 12,97 g Aethoxylphosphinchlorür, die ebenfalls mit der vierfachen Menge wasserfreien Aethers verdünnt waren, aus einem gut ausgetrockneten Tropftrichter langsam hinzufliessen. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, sodass jeder Tropfen Zischen und Erwärmung verursachte, wenn er mit dem Piperidin zusammentraf. Durch Eiswasser gekühlt, geht die Reaktion ruhig von statten. Durch das sich bildende salzsaure Piperidin entsteht ein dicker Brei. Nachdem auf diese Weise alles Aethoxylphosphinchlorür hinzugetropft war, wurde das erhaltene Produkt nun einige Zeit unter Umschütteln stehen gelassen. Wie bei der Diäthylaminverbindung wendet man auch hier einen geringen Ueberschuss von Piperidin an. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:

$$C_2 H_6 O P Cl_2 + 4 C_5 H_{10} N H = C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2 + 2 C_5 H_{10} NH H Cl.$$

Das salzsaure Piperidin entfernte ich durch Absaugen und wusch es mit wasserfreiem Aether. Das Filtrat befreite ich durch Abdestillieren im Wasserbade vom Aether, wobei ein Oel hinterblieb. Dieses liess ich noch 24 Stunden stehen, da sich noch salzsaures Salz ausschied. Das Oel ist farblos und besitzt einen

intensiven Phosphingeruch. Es wurde weder beim Stehen in einem evakuierten Exsikkator, noch beim Reiben in der Kälte fest, jedoch destillierte es grösstenteils unzersetzt im luftverdünnten Raume, und zwar ging es bei 27 mm Druck und 152 – 154° als ölige Flüssigkeit über. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2$$

0,207 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,188 g H_2O und 0,4466 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,01 %	C = 58,84 %
H = 10,24 „	H = 10,08 „

Für die Stickstoffbestimmung wurden 0,1021 g Substanz angewandt, welche 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 768 mm Barometerstand und 17° Temperatur ergaben.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,38 %	N = 11,71 %.

Bei der Phosphorbestimmung gaben 0,2004 g Substanz 0,0928 $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,70 %	P = 12,87 %.

Das Oxäthyldipiperidinphosphin wird vom kaltem Wasser nur allmählich angegriffen, während durch Kochen rascher, aber ebenfalls nur langsam, Zersetzung herbeigeführt wird. Auf kaltem Wasser schwimmt es als ölige Flüssigkeit, die beim Schütteln in kleine Tröpfchen zerteilt wird. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol; gegen verdünnte Säuren verhält es sich

wie die Diäthylaminverbindung, von konz. Säuren wird es schnell zersetzt, Silbernitrat wird unter Schwärzung reduziert.

Oxäthylbisdiäthylaminphosphinsulfid.

$C_2H_5OP[(C_2H_5)_2N]_2$, $\overset{\|}{S}$

A. Michaelis und Hülsberg[1] stellten Sulfochlorphosphine durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf sekundäre Amine, Steinkopf[2] solche durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Piperidin dar. Schalhorn erhielt durch Erhitzen von Diäthylaminchlorphosphin $(C_2H_5)_2NPCl_2$ mit Schwefel direkt das entsprechende Sulfochlorphosphin (Dissert. Rostock) und Michaelis und Luxembourg zeigten, dass auch das Tripiperidin-N-Phosphin sich direkt mit Schwefel verbinden liess (Ber. 28,2211). Es gelang mir ebenfalls an die oben bezeichnete Phosphinverbindung direkt Schwefel zu addieren, indem ich dieses Phosphin mit Schwefel im Einschmelzrohr erhitzte.

Auf ein Mol. Oxäthylbisdiäthylaminphosphin liess ich sechs Stunden bei einer Temperatur von 125° gewaschenen, trocknen Schwefel (2 Mol.) im Ueberschuss einwirken. Schon beim Mischen der beiden Komponenten trat Erwärmung ein, weshalb bis zum Zuschmelzen das Rohr gekühlt werden musste. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$C_2H_5OP[(C_2H_5)_2N]_2 + S = C_2H_5OP\overset{\|}{S}[(C_2H_5)_2N]_2.$$

1) Dissertat. Rostock 1896.
2) Dissertat. Rostock 1897.

Es resultierte eine bräunliche Flüssigkeit, welche von Schwefelkrystallen durchsetzt war. Zur Reinigung wurde sie einer Wasserdampfdestillation unterworfen Duch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der ätherischen Lösung mit trocknem kohlensauren Kali und Verdunsten desselben, hinterblieb ein Oel, das weder beim Reiben, noch im evakuierten Exsikkator erstarrte. Im Vakuum siedete es unzersetzt bei einem Druck von 20 mm und einer Temperatur von 149—151°. Die Analyse ergab den richtigen Gehalt an Schwefel. Ich führte dieselbe aus, indem ich die Substanz durch zwölfstündiges Erhitzen auf 180° mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstörte.

Angewandt wurden 0,3275 g Substanz, welche 0,3115 g Bariumsulfat ergaben.

Berechnet:	Gefunden:
12,69 % S.	13,00 % S.

Die Kontrollanalyse ergab bei Anwendung von 0 3348 Substanz 0,3188 $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von 13,05 % S.

Zur Phosphorbestimmung wurden 0,345 g Substanz angewandt, welche 0,1502 g $Mg_2P_2O_7$ ergaben, einem Gehalt von 12,11 % P entsprechend.

Berechnet:	Gefunden:
12,30 % P	12,11 % P.

Das Oxäthylbisdiäthylaminphosphinsulfid ist ein gelbes Oel, welches einen intensiven an Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch besitzt. Von Wasser und verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen und ist darin unlöslich. Von Alkohol und Aether wird es sofort gelöst.

Oxäthylbisdipropylaminphosphinsulfid

$$C_2H_5OP[(C_3H_7)_2N]_2$$
$$\|$$
$$S$$

Die Einwirkung von Schwefel auf das Oxäthylbisdipropyl-N-Phosphin vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5OP[(C_3H_7)_2N]_2 + S = C_2H_5OP[(C_3H_7)_2N]_2$$
$$\|$$
$$S$$

Zur Ausführung dieser Versuche wurden 10 gr des Phosphins mit der doppelten Menge des theoretisch berechneten und gewaschenen Schwefels (3,3 gr) in ein trocknes Rohr eingeschlossen und das Gemisch auf 115° C etwa sechs Stunden lang erhitzt. Ich erhielt eine braune Flüssigkeit, welche filtriert, ebenso wie die entsprechende Aethylverbindung einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, und der Auszug mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach einigen Tagen wurde der Aether verdampft und das nun zurückbleibende Oel einer Destillation im Vakuum unterworfen, wobei es unter einem Druck von 22 mm bei 178 bis 180° C. siedete. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Schwefelbestimmung.

0,4282 g Substanz ergaben 0,3338 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von 10,68 % S.

Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_8H_{19}ON_2PS$:	
$\|$ S	
10,38 % S	10,68 % S.

Phosphorbestimmung.

0,4242 g Substanz ergaben 0,1559 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 10,23 % P.

Berechnet:	Gefunden:
10,06 %	10,23 %

Die Verbindung stellt eine gelblich braune Flüssigkeit dar, welche in Aether, Benzol und Alkohol löslich, dagegen in Wasser vollkommen unlöslich und gegen dasselbe beständig ist. Von verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen, jedoch von konz. gelöst, aber durch Alkali wieder ausgefällt. Der Geruch erinnert an Schwefelkohlenstoff.

Oxäthyldipiperidinphosphinsulfid

$$C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2$$
$$\|$$
$$S$$

In ganz analoger Weise stellte ich die Schwefelverbindung des Oxäthyldipiperidinphosphins dar. Ich liess, wie dort, so auch hier auf 1 Mol. der Verbindung im Einschmelzrohr sechs Stunden lang bei einer Temperatur von 115° reinen trocknen Schwefel (2 Mol.) einwirken; auch hier trat Erwärmung beim Vermischen ein, weshalb bis zum Zuschmelzen das Rohr gekühlt werden musste. Die Einwirkung ging nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2 + S = C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2$$
$$\|$$
$$S.$$

Das erhaltene braune Oel wurde ebenfalls der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat,

mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wie die beiden analogen Verbindungen getrocknet, hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, welches im Vakuum zwischen 198 bis 210° bei 22 mm Druck destillierte. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung.

0,3126 g angewandter Substanz ergaben, mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr 12 Stunden bei 180° erhitzt und nach dem Zerstören der Salpetersäure mit Bariumchlorid gefällt, 0,2630 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalt von 11,53 % S.

Berechnet:	Gefunden:
11,59 % S	11,53 % S.

Zur Phosphorbestimmung wurden 0,3676 gr Substanz mit rauchender Salpetersäure bei einer Temperatur von 180° zwölf Stunden lang erhitzt; sie ergab 0,1504 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 11,38 %.

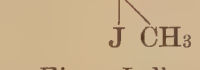
Berechnet:	Gefunden:
11,23 % P	11,38 % P.

Das Oxäthyldipiperidinphosphinsulfid ist von gelber Farbe und besitzt einen an Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch. Es ist sehr beständig. Von Wasser und verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen und ist in beiden unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Aether und Alkohol.

Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylbisdiäthylaminphosphin.

Die echten Phosphine, wie die tertiären N-Phosphine verbinden sich leicht mit Alkyljodiden zu Phos-

phoniumjodiden. Es lag deshalb die Möglichkeit nahe, dass auch Methyljodid auf ein tertiäres N-Phosphin einwirken würde, das eine Oxäthylgruppe an Phosphor gebunden enthält. Ein Vorversuch, welchen ich durch Zutröpfeln von Methyljodid zu dem Oxäthylbisdiäthylaminphosphin im Reagensglase machte, zeigte mir, dass diese Körper in unverdünntem Zustande heftig aufeinander einwirkten. Um diese Heftigkeit der Reaktion zu vermindern, verdünnte ich sowohl das Jodmethyl, als auch das Phosphin mit gleichem Volumen wasserfreien Aethers. Auf diese Weise liess ich nun auf 1 Molekül 2,0 g Oxäthylbisdiäthylaminphosphin einen Ueberschuss von Jodmethyl etwa 2 Mol. (2,6 g) einwirken. Unter geringer Erwärmung schied sich nach einiger Zeit ein dickes Oel aus der ätherischen Lösung ab. Durch mehrmaliges Waschen mit wasserfreiem Aether erhielt ich eine dicke Flüssigkeit, welche im Exsikkator durch Absaugen von dem noch anhaftenden Aether befreit wurde. Nach Analogie des Verhaltens der oben angeführten N-Phosphine hätte sich ein Phosphoniumjodid



bilden können. Eine Jodbestimmung der erhaltenen dicken Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren zu bringen war, ergab, dass dasselbe in der Tat erhebliche Mengen Jod enthielt, aber um mehrere Prozente weniger, als das angeführte Jodmethylat verlangt.

Berechnet:	Gefunden:
35,08 % J	I. 31,8 % J
	II. 27,4 % J.

Trotz dieser Differenz ist kaum daran zu zweifeln, dass das Jodmethylat unrein vorlag, da ein solches bei der Piperidinverbindung leicht und ganz rein erhalten wird. Auch war diese Verbindung wie die Jodmethylate klar in Wasser löslich.

Beim längeren Stehen des Jodmethylats unter Aether traf eine allmähliche Zersetzung desselben ein, indem sich eine kleine Menge eines weissen Pulvers ausschied, während die grösste Menge des Oeles in Lösung ging. Der pulverige Körper erwies sich als jodwasserstoffsaures Diäthylamin. Zur Untersuchung der in Aether gelösten Flüssigkeit wurde der Aether durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt und das hinterbliebene Oel mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser geschüttelt. Der nicht gelöste Teil des Oeles wurde mit Aether aufgenommen. Dieses Oel, welches kein Jod mehr enthielt, destillierte bei einer Temperatur von 145—148° und 22 mm Druck unzersetzt. Zur genaueren Untersuchung wurde der Körper analysiert.

Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,0962 g Substanz 11,6 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 25° und 759 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 13,43 % Stickstoff.

Die Phosphorbestimmung nach Zerstörung der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr durch zwölfstündiges Erhitzen auf 180° ausgeführt ergab nicht das gewünschte Resultat. Es wurden nur 2,7 % Phosphor gefunden. Dagegen erhielt ich bei Benutzung der Brüggemann'schen Methode und Anwendung von 0,2478 gr Substanz 0,136 gr.

$Mg_2 P_2 O_7$ Diese entsprechen einem Gehalte von 15,27 % Phosphor.

Zur Kohlenwasserstoffbestimmung wandte ich 0,1792 g Substanz an, welche 0,3452 g CO_2 und 0,1844 g H_2O ergaben. Auf den Prozentgehalt umgerechnet sind 52,53 % C und 11,43 % H gefunden worden.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,59 %	N = 13,43 %
P = 15,04 „	P = 15,27 „
C = 52,42 „	C = 52,53 „
H = 11,16 „	H = 11,43 „

Die so gefundenen Zahlen lassen auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_5 H_{13} P N_2 O$ schliessen.

Die Tatsache, dass der Phosphor sehr fest in der Verbindung gebunden war und sich nur durch Glühen der Substanz mit Kalk im Sauerstoffstrom quantitativ bestimmen liess, legte die Vermutung nahe, dass ein organisches Radikal, welches hier nur Methyl sein konnte, an den Phosphor gebunden war. Dann musste ein Derivat der Methylphosphinsäure vorliegen. In der Tat lässt sich die oben angeführte Formel in die eines Diäthylamids der Methylphosphinsäure

$$CH_3 O P [N (C_2 H_5)_2]_2$$

auflösen. Ein solcher Körper kann aus dem Jodmethylat des Phosphins durch Abscheidung von Jodäthyl entstehen.

$$C_2 H_5 O P [N (C_2 H_5)_2]_2 = C_2 H_5 J + CH_3 PO [N (C_2 H_5)_2]_2$$

$CH_3 J$

Die in der Einleitung angeführte Bildung von Derivaten der Methylphosphinsäure aus dem Jodmethylat des Phenol-O-Phosphins lässt diese Umsetzung noch wahrscheinlicher erscheinen.

Die erhaltene Verbindung ist ein farbloses, aromatisch riechendes, unter vermindertem Druck unzersetzt siedendes Oel, das in Wasser mit Trübung löslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es wird von verdünnten Säuren nicht zersetzt und nicht in Lösung gehalten, sodass es sich auf diese Weise von dem ursprünglichem Phosphin völlig befreien lässt. Von konz. Säuren wird es dagegen zerstört.

Es erscheint zunächst auffallend, dass ein solches Amid der Methylphosphinsäure flüssig und destillierbar ist. Es ist aber mehrfach beobachtet, dass Säureamide, die selbst fest sind, flüssige Alkylsubstitutionsprodukte geben. So ist z. B. der Tetraäthylharnstoff $CO[N(C_2H_5)_2]_2$ eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 210—215 ^{0} siedet.

Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylbisdipropylaminphosphin.

Auf ein Molekül Oxäthylbisdipropylaminphosphin (3,0 g) in wasserfreiem Aether gelöst, liess ich einen Ueberschuss etwa 2 Mol. (3,08 g) Jodmethyl tropfenweise einwirken. Es trat sofort eine Trübung und eine ziemliche Erwärmung ein, so dass mit Eis gekühlt werden musste. Nach einiger Zeit schied sich ein dickes Oel aus, welches mit wasserfreiem Aether

wiederholt ausgewaschen wurde. Schon hier nahm das erhaltene Produkt bedeutend an Menge ab unter geringer Abscheidung eines weissen Pulvers. Im evakuierten Exsikator befreite ich es von den letzten Spuren Aether. Auch hier konnte wie bei der entsprechenden Verbindung des Diäthylamins zunächst ein leicht veränderliches Jodmethylat entstanden sein.

$C_2 H_5 O P [N (C_3 H_7)_2]_2 + CH_3 J =$

$$C_2 H_5 O \cdot P = [N (C_3 H_7)_2]_2$$
$$\diagup \quad \diagdown$$
$$CH_3 \quad J$$

Die Analyse ergab in der Tat für das Jodmethylat zu wenig Jod, doch lassen auch hier die Zahlen erkennen, dass ein Jodmethylat in nicht reinem Zustande vorliegen könnte.

Berechnet:	Gefunden:
30,38 % J	25,9 % J.

Durch Zusammenbringen der Komponenten in petrolätherischer Lösung ein reineres Jodmethylat zu erhalten, ergab kein günstigeres Resultat. Es gelang dementsprechend auch nicht, durch Schütteln der wässerigen Lösung des unreinen Jodmethylats mit Silberoxyd ein Hydroxyd zu erhalten, wie dies bei der Piperidinverbindung so leicht ausführbar war. Es war nun interessant zu erforschen, ob die Zersetzung des Jodmethylats in demselben Sinne, wie bei der Diäthylaminverbindung, vor sich gehen würde. Ich behandelte das nach längerem Stehen des Jodmethylats unter Aether erhaltene Oel in derselben Weise mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser, wie oben bei der Diäthylaminverbindung angegeben, und extrahierte das un-

gelöste mit Aether. Nach Abscheidung trennte ich die beiden Flüssigkeiten. Die wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein weisses Pulver von jodwasserstoffsaurem Dipropylamin und ebenfalls entstandene phosphorige Säure, resp. Phosphorsäure hinterblieb. Den ätherischen Auszug trocknete ich und unterwarf nach Verdunsten des Aethers das hinterbliebene Oel der Destillation, wobei der grösste Teil desselben bei 176—180° unter 25 mm Druck überging. Dieses enthielt keine Spur Jod. Die ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat:

Die Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,1432 g Substanz 13,4 ccm feuchten Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 22° entsprechend einem Gehalt von 10,62 % Stickstoff.

Die Phosphorbestimmung führte ich zuerst mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 180° und zwölfstündigem Erhitzen aus. Die durch die Magnesiamixtur gefällte Phosphorsäure ergab nur 2,34 % Phosphor. Bei einer zweiten Phosphorbestimmung benutzte ich die Brüggelmann'sche Methode durch Verbrennen der Substanz mit Kalk im Sauerstoffstrome.

Angewandt wurden 0,2434 g Substanz, welche 0,10 2g $Mg_2P_2O_7$ ergaben. Diese entsprechen einem Gehalt von 11,64 % P.

Für die Formel $C_{13}H_{31}OPN_2$

Berechnet	Gefunden:
N = 10,687 %	N = 10,62 %
P = 11, 83 „	P = 11,64 „

Es konnte nunmehr auch hier nicht zweifelhaft sein, dass die Methylgruppe in die Verbindung eingetreten war und sich ein Derivat der Methylphosphinsäure gebildet hatte. Die Umsetzung erfolgte wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_2H_5OP[(C_3H_7)_2N]_2 = C_2H_5J + CH_3OP[(C_3H_7)_2N]_2$$

Zur näheren Charakterisierung wurde ein Teil der Substanz mit Natriumhydroxyd verseift und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es destillierte Dipropylamin über, welches mit verdünnter Salzsäure aufgefangen und eingedampft wurde. Das mehrmals umkrystallisierte Salz hatte den Schmelzpunkt 271°.

Somit war hier wie bei der Diäthylaminverbindung das analoge Diamid des Dipropylamins der Methylphosphinsäure entstanden. Es ist eine farblose ätherisch riechende Flüssigkeit, welche in Wasser und verdünnten Säuren vollkommen unlöslich, dagegen in Aether leicht löslich ist.

Oxäthyldipiperidinphosphoniumjodid

$$C_2H_5OP(C_5H_{10}N)_2J$$
$$CH_3$$

A. Michaelis und Luxembourg (Ber. 29, 2208) haben gezeigt, dass das N-Phosphin des Piperidins sich mit Alkyljodid zu einem Phosphoniumjodid verbindet. Da diese Verbindung sehr beständig ist, lag hier die Möglichkeit nahe, dass ein Jodmethylat

des Oxäthyldipiperidinphosphins beständiger sei, als das entsprechende Phosphin des Diäthylamins und Dipropylamins.

Man erhält dieses Salz, wenn man zur Lösung der Base (1 Mol.) in gleichem Volumen Aether tropfenweise Methyljodid (2 Mol.) im Ueberschuss zugiebt. Unter Erwärmung scheidet sich zuerst ein Oel aus, das sich am Boden des Gefässes ansammelt. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, ist es ratsam, das Gefäss unter Abschluss vor Feuchtigkeit zu kühlen. Nach einer halben Stunde giesst man den über dem Oel befindlichen Aether ab und fügt auf's neue wasserfreien Aether hinzu. Beim Umschütteln erstarrt das Oel zum Unterschiede von der analogen Diäthylaminverbindung zu kleinen, weissen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen. Durch mehrmaliges Waschen und nachheriges Absaugen im Exsikkator erhält man das Salz analysenrein.

Der chemische Vorgang geschieht durch Anlagerung von $CH_3 J$, nach der Formel

$$C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2 + CH_3 J = C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2$$
$$\diagup\!\diagdown$$
$$J\ CH_3$$

Um eine Analyse auszuführen, wurde in nachstehender Weise verfahren. Ein Teil der Substanz wurde mit Aether in ein mit Glasstöpsel versehenes trocknes Wägeglas gespült, dann der Aether abgegossen und im Vacuum-Exsikkator von den letzten Anteilen Aether befreit. Diese so getrocknete Substanz wurde mehrere Male bis zur Konstanz gewogen. 0,3144 g Substanz in Wasser gelöst, zuerst mit Silber-

nitrat, dann mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, ergaben 0,191 g Jodsilber entsprechend 0,103221 g J.

Berechnet:	Gefunden:
32,9 % J	32.83 % J.

Bezüglich der Phosphorbestimmung ist zu bemerken, dass auch hier der Phosphor durch Eintritt der Methylgruppe sehr fest gebunden ist, sodass erst durch Glühen der Verbindung mit Kalk im Sauerstoffstrom nach der Methode von Brüggelmann die Gesamtmenge des Phosphors gefunden wurde. 0,357 g Substanz ergaben 0,1062 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 8,26 % Phosphor.

Berechnet:	Gefunden:
8,03 % P	8,26 % P.

Die Phosphoniumverbindung bildet ein weisses, an der Luft leicht zerfliessliches Salz, das in Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich ist. Bei längerem Aufbewahren unter gewöhnlichem Druck tritt eine Zersetzung ein, indem das Pulver teilweise flüssig wird und die so entstandene dicke Flüssigkeit auch in Aether löslich wird.

Oxäthyldipiperidinphosphoniumhydroxyd

$$C_2H_5O.P(C_5H_{10}N)_2$$
$$\diagup\quad\diagdown$$
$$CH_3\quad OH$$

Die Phosphoniumjodide geben mit Silberoxyd behandelt, stark kaustische in Wasser lösliche Verbindungen.

A. Michaelis und Luxembourg gelang es auf diese Weise, ein Tripiperidinphosphoniumhydroxyd zu erhalten, eine Verbindung, die bei den N-Phosphinen von besonderem Interesse ist, da sie die völlige Uebereinstimmung der gewöhnlichen oder C-Phosphine mit den N-Phosphinen zeigt. Es war daher auch nicht uninteressant festzustellen, ob das Oxäthyldipiperidinphosphoniumjodid mit Silberoxyd ein Hydroxyd liefern würde. Ich löste 3,0 g des Jodides in Wasser und behandelte es mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd. Die Umsetzung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5OP(C_5H_{10}N)_2 + AgOH = AgJ$$
$$\begin{array}{l} \diagup\diagdown \\ CH_3J \end{array}$$
$$+ C_2H_5OPC_5H_{10}N)_2$$
$$\begin{array}{l} \diagdown \\ CH_3OH \end{array}$$

Nach mehrmaligem Eindampfen und Filtration erhielt ich eine braune Flüssigkeit, welche im Exsikkator zu schönen strahlenförmigen Krystallen erstarrte.

Die Analyse bestätigte die Richtigkeit der Formel.

0,2201 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,4574 g CO_2 und 0,206 g H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_2H_5O \cdot P(C_5H_{10}N)_2$	
$\diagup\diagdown$	
CH_3OH	
C = 56,52 %	C = 56,57 %
H = 10,50 %	H = 10,39 %

Für die Stickstoffbestimmung wurden 0,2227 g Substanz angewandt, welche 19,2 ccm feuchten Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 10° ergaben.

Berechnet:	Gefunden:
10,14 % N	10,40 % N

Die Phosphorbestimmung wurde durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome ausgeführt. Eine Analyse im Einschmelzrohr bei 180° gab ein ungenügendes Resultat, da sich Methylphosphinsäure gebildet hatte, welche mit Magnesiamixtur keine Fällung giebt.

Angewandt wurden 0,3332 g Substanz, welche 0,1380 g $Mg_2P_2O_7$ gaben.

Berechnet:	Gefunden:
11,23 % P	11,52 % P

Das Oxäthyldipiperidinphosphoniumhydroxyd krystallisiert in Nadeln, welche an der Luft stark Feuchtigkeit anziehen. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich, nicht aber in Aether. Die Reaktion ist schwach alkalisch.

Einwirkung von Brom auf Oxäthyldiperidinphosphin.

Alle Phosphine, in welchen der Phosphor dreiwertig auftritt, addieren leicht indem der Phosphor unter geeigneten Bedingungen in den fünfwertigen Zustand übergeführt wird. Es war daher wahrscheinlich, dass das Oxäthyldipiperidinphosphin durch Anlagerung von zwei Atomen Brom leicht in die Verbindung $C_2H_5OP(C_5H_{10}N)_2$ mit $\|$ Br_2 übergehen werde.

Zur Ausführung dieses Versuches liess ich zu einer mit wasserfreiem Aether verdünnten Lösung von 1 Mol. Oxäthyldipiperidinphosphin (3,0 g) eine frisch bereitete Lösung von (1,96 g) 1 Mol. trocknem Brom in Aether tropfenweise und unter Abkühlung hinzufliessen, da die Reaktion unter Wärmeentwicklung erfolgte. Schon nach Zufliessen einiger Tropfen der Bromlösung begann die Abscheidung eines weissen Pulvers, das ich, nachdem alles Brom in Reaktion getreten war, abfiltrierte und mit Aether auswusch. Die Analyse ergab, dass dasselbe aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Piperidins bestand. Die ätherische Lösung wurde im evakuierten Exsikkator vom Aether befreit, wobei eine harzige Masse zurückblieb. Diese löste sich nur noch teilweise in Aether. Zur Reinigung wurde sie mit Wasser behandelt und dann mit Aether extrahiert. Der ätherische Auszug, mit Kaliumkarbonat getrocknet, hinterliess wiederum ein Harz, das nahezu kein Brom mehr enthielt. Dagegen zeigte das Schüttelwasser grosse Mengen von Bromwasserstoffsäure neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Es hatte also nicht eine einfache Addition von Brom, sondern eine Zersetzung und Verharzung der Piperidinverbindung stattgefunden. Ich führte nun die Reaction, um die Einwirkung des Brom weniger heftig herbeizuführen, so aus dass ich Bromdampf zu der Verbindung hinzuleitete. Zu diesem Zwecke brachte ich 2 Mol. Brom in einen Fraktionskolben, dessen knieförmig gebogene Abflussröhre mit einem zweiten Fraktionskolben verbunden war. In letzteren brachte ich 1 Mol. der Oxäthyldipiperidinverbindung und verschloss dessen Abflussröhre mit einem Chlorcalciumrohr.

Vermittelst scharf getrockneter Kohlensäure wurde der Bromdampf in das Phosphin eingeleitet, wodurch anfangs Erwärmung eintrat, so dass gekühlt werden musste. Nachdem das ganze Brom hineindestilliert war, resultierte eine dicke Flüssigkeit, die durch den Überschuss von Brom eine rote Färbung angenommen hatte. Eine Reinigung durch Waschen mit wasserfreiem Aether und auf die oben angegebene Art führte zu keinem günstigeren Resultat. Da möglicherweise ein etwa gebildetes Dibromid schwer isolierbar sein konnte, so wurde die ganze Menge mit wässeriger Natronlauge versetzt, um das etwa in der dicken Flüssigkeit enthaltene Dibromid in das schon von v. Arend dargestellte Oxäthyldipiperidinphosphinoxyd überzuführen:

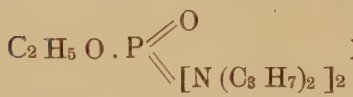
$$C_2H_5O\,P(C_5H_{10}N)_2 + 2\,NaOH = \underset{\|}{\underset{Br_2}{}}$$

$$C_2H_5O.\,\underset{\|}{\underset{O}{P}}:(NC_5H_{10})_2 + 2\,NaBr + H_2O$$

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine geringe Menge eines dicken Oeles, welches im Vakuum bei einem Druck von 20 mm und bei $165-170^0$ siedete. Die Analysen desselben ergaben Zahlen, welche nicht mit der Formel des oben genannten Oxydes übereinstimmten. Die Einwirkung von Brom auf das Oxäthyldipiperidinphosphin führte also nicht zu dem gewünschten Körper.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxäthyldialkylphosphine.

Oxäthylbisdipropylaminphosphinoxyd.



Mol. 292

Die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff ist eine so grosse, dass es Zimmermann (Annalen 175,15) gelang, das Triäthyl-O-Phosphin in einer Sauerstoffatmosphäre in Phosphorsäureäthylester überzuführen. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass sich die von mir dargestellten Phosphine ebenfalls oxydieren liessen. Es gelang dies leicht durch Behandeln derselben mit Wasserstoffsuperoxyd „Merck" auf nachstehende Weise. 5,0 g Oxäthylbisdipropylaminphosphin übergoss ich in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd und schüttelte das Ganze andauernd, wobei die Oxydation ruhig vor sich ging. Das Gemisch wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und der Aether im Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb alsdann ein Oel, das ich im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 20 mm fraktionierte. Das bei 164—166° übergegangene Destillat unterzog ich einer Analyse.

Die Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,1204 g Substanz 10,4 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 22° und 751 mm Barometerstand, einem Gehalt von 9,66 % Stickstoff entsprechend.

Berechnet	Gefunden:
9,58 % N	9,66 % N

Zur Phosphorbestimmung wurden 0,408 g Substanz angewandt, welche 0,1536 g $Mg_2 P_2 O_7$ ergaben. Es entspricht dies einem Gehalt von 10,47 % P.

Die Zahlen fürten zu der Formel des Oxäthylbisdipropylphosphinoxydes $C_2 H_5 O P O [(C_3 H_7)_2 N]_2$ einer Verbindung, welche dem obenangeführten, zuerst von v. Arend durch Einwirkung von Piperidin auf das Aethoxylphosphoroxychlorid erhaltenen Oxäthyldipiperidinphosphinoxyd analog ist.

Oxäthyldipiperidinphosphinoxyd

$$C_2 H_5 O P (C_5 H_{10} N)_2$$
$$\|$$
$$O$$

Diese Verbindung ist bereits, wie oben angegeben, von v. Arend dargestellt worden. Ich erhielt dieselbe leicht durch Oxydation des Oxäthyldipiperidinphosphins mit Wasserstoffsuperoxyd. Letzterer wirkt auf die Piperidinverbindung sehr viel heftiger ein, als auf die Dipropylverbindung, sodass bei der Reaktion gut abgekühlt werden muss. Man verfährt am besten in folgender Weise:

10,0 g Oxäthyldipiperidinphosphin werden in ein grösseres Reagensglas gebracht und in einer Kältemischung stark abgekühlt. Hierauf liess ich Wasserstoffsuperoxyd „Merck“ in einem Ueberschuss einwirken. Während des Vorganges schüttelte ich das Gemisch mehrere Male kräftig durch und extrahierte nach einer Stunde mit Aether. Die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet hinterliess beim Verdampfen der Aethers ein Oel von alkalischer Reaktion welches ich der Fraktion im luftverdünnten Raume

unterwarf. Es destillierte bei einer Temperatur von 176—180° und 20 mm Druck.

Die Phosphorbestimmung wurde durch zwölfstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr ausgeführt. Angewandt wurden 0,3690 g Substanz, welche 0,1556 g $Mg_2P_2O_7$ ergaben, entsprechend einem Gehalt von 11,73 % P.

Die Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,193 g Substanz 18,0 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 764 mm Barometerstand. Es entsprach dies einem Gehalt von 10,58 % N.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 55,28 % C und 9,69 % H.

Berechnet	Gefunden:
P = 11,92 %	P = 11,73 %
N = 10,76 %	N = 10,58 %
C = 55,38 %	C = 55,28 %
H = 9,61 %	H = 9,69 %

Das Oxäthyldipiperidinphosphinoxyd ist eine gelbliche Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaktion, in Wasser unlöslich, dagegen in Aether und in Alkohol leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird die Verbindung gelöst, jedoch beim Neutralisieren wieder ausgeschieden. Bei längerer Einwirkung von Säuren tritt Verseifung ein.

Diäthyl-N-Oxäthylchlorphosphin

$$C_2H_5O.P<\begin{matrix}Cl\\N.(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Die Einwirkung von 2 Mol. Diäthylamin auf 1 Mol. Oxäthylphosphinchlorür vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5OPCl_2 + 2(C_2H_5)_2NH = C_2H_5OP\begin{matrix}Cl\\ <\\ N(C_2H_5)_2\end{matrix} + (C_2H_5)_2NH.HCl.$$

Zur Darstellung des Diäthylaminoxäthylchlorphosphins wurden 2 Mol (25 g) Diäthylamin mit der vierfachen Menge wasserfreien Aethers verdünnt und aus einem Tropftrichter zu einer Lösung von 1 Mol. (25,17 g) Oxäthylphosphinchlorür in wasserfreiem Aether tropfenweise hinzugefügt. Es trat sofort heftige Reaktion unter Erwärmung und Bildung von salzsaurem Diäthylamin ein. Der Kolben musste zur Abschwächung der Reaktion mit Eiswasser fortwährend gekühlt werden. Nach beendeter Reaktion liess ich das Gemisch einige Stunden stehen. Das in reichlicher Menge abgeschiedene salzsaure Diäthylamin wurde dann mittelst der Saugpumpe schnell von der ätherischen Lösung getrennt. Nach Entfernung des Aethers auf dem Wasserbade hinterblieb ein Oel, welches der fraktionierten Destillation im Vakuum unter Anwendung eines kleinen Kühlrohres und einer Kapillare unterworfen wurde. Die Destillation ging nur dann ohne Zersetzung von statten, wenn die Substanz während der ganzen Operation vor Feuchtigkeit geschützt war; selbst infolge der vorhandenen geringen Luftfeuchtigkeit trat zuerst eine kleine Zersetzung ein. Im trockenen Zustande destillierte die Flüssigkeit unzersetzt bei 23 mm Druck und 90—92°. Die Analysen gaben mit dem berechneten Prozentgehalt übereinstimmende Resultate.

Die Chlorbestimmung wurde am besten durch zwölfstündiges Erhitzen mit mässig verdünnter Salpeter-

säure und Silbernitrat im Einschmelzrohr auf 180° ausgeführt.

0,4052 g Substanz ergaben 0,3158 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 19,28 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,34 %	Cl = 19,28 %.

Die Phosphorbestimmung wurde in derselben Weise wie bei der Chlorbestimmung mit konz. Salpetersäure ausgeführt. 0,3164 g Substanz ergaben 0,1902 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalt von 16,73 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,89 %	P = 16,73 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2290 g Substanz ergaben 15,8 ccm feuchten Stickstoff bei 28° und 772 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 7,68 % N.

Das Diäthyl-N-Oxäthylchlorphosphin ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche von Wasser unter lebhafter Erwärmung sogleich zersetzt wird. Bei Zusatz von wenig Wasser scheidet sich zuweilen auch etwas amorpher Phosphor aus.

Chloräthylabspaltung.

Darstellung des Phosphindiäthylamins.

Ratzlaff[1] beobachtete, dass sich durch Erhitzen von Aethoxyl-Diäthylaminoxychlorphosphin unter Abspaltung von Chloräthyl das Phosphino-Diäthylamin bildet. Es erschien demnach nicht uninteressant, festzustellen, wie sich das von mir dargestellte Chlorphosphin

1) Dissert. Rostock 1901.

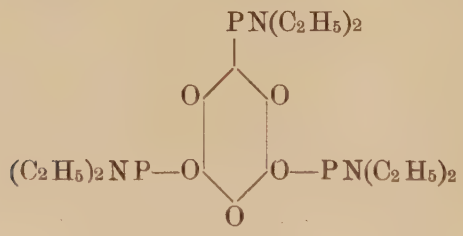
beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verhalten würde.

Zur Ausführung des Versuches erhitzte ich auf dem Oelbade das Oxäthyl-Diäthylaminchlorphosphin in einem grossen Reagensglase, in dessen Oeffnung ein mit einem Glasrohr versehener Kork steckte. Bei ungefähr 170° färbte sich die Substanz rötlich, und zugleich begann eine Gasentwicklung. Das entweichende Gas, an der Spitze des Glasrohres angezündet, brannte mit grüngesäumter Flamme. Nachdem die Gasentwicklung bei 190° und durch dreistündiges Erhitzen beendigt war, hinterblieb nach dem Erkalten eine rötliche dickflüssige Masse. Zur Isolierung der zurückgebliebenen Verbindungen zog ich den Rückstand mit heissem Benzol aus. Bei der Filtration hinterblieb ein rotes Pulver, welches sich als unreiner amorpher Phosphor mit 85 % reinem Phosphor durch die Analyse erwies. Die benzolhaltige Lösung wurde im evakuierten Exsikkator von Benzol befreit, wobei eine krystallinische Masse hinterblieb, welche an der Luft etwas rauchte. Auf einen Tonteller gestrichen, wurden die Krystalle mit kaltem wasserfreien Aether gewaschen und dann am Rückflusskühler in heissem Aether unter Zusatz von etwas trockner Tierkohle gelöst. Die filtrierte Lösung wurde durch Evakuieren in einem Exsikkator vom Aether befreit. Der hinterbliebene Körper krystallisierte in weissen Blättchen. Durch Verreiben auf einem Tonteller und nochmaliges Umkrystalliseren erhielt ich einen farblosen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 102° liegt. Unzersetzt löslich ist er in Aether und Benzol, dagegen in Wasser unter Zersetzung schwer löslich. Der

chemische Vorgang ist so kompliziert, dass eine bestimmte Formel nicht aufgestellt werden konnte. Die bei der Zersetzung erhaltenen Produkte sind: amorpher Phosphor, Chloräthyl, Phosphinodiäthylamin, salzsaures Diäthylamin, Alkohol, phosphorige Säure und Phosphorsäure. Letztere Verbindungen sind aber aller Wahrscheinlichkeit nach erst sekundär durch Feuchtigkeitsanziehung entstanden. Es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass sich nach Abspaltung von Chloräthyl eine Verbindung $O = P - N(C_2H_5)_2$ gebildet hat, die aber nicht beständig ist, und durch deren Zersetzuug die oben genannte Substanz entsteht. Die von mir ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die Formel

$$[PO_2N(C_2H_5)_2]_3,$$

sodass die Konstitution der Verbindung, wie Ratzlaff es schon nachgewiesen hat, dem Schema eines sechsgliedrigen Ringes



entspricht.

Phosphorbestimmung.

0,1954 g Substanz gaben durch zwölfstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 180° C. 0,1588 g $Mg_2P_2O_7$, auf Prozente berechnet 22,62 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 22,9 %	P = 22,62 %.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1332 g Substanz angewandt, welche 12,4 ccm N bei einer Temperatur von 23° C. und 763 mm Barometerstand gaben. Diese entsprechen 10,53 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,37 %	N = 10,53 %.

Kohlenstoffbestimmung.

0,1076 g Substanz gaben 0,1408 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 35,5 %	C = 35,68 %
H = 7,4 „	H = 7,55 „

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge Benzol 21,3

Konstante des Benzol 50

Substanz in g	0,161	0,2182
Temperaturerniedrigung	0,09	0,132
Gef. Molekulargewicht	429	388

Einfaches Molekulargewicht 135

Dreifaches „ „ 405

Oxäthylpiperidinchlorphosphin

$$C_2H_5OP<^{Cl}_{NC_5H_{10}}$$

Zur Darstellung des Oxäthylpiperidinchlorphosphins verfuhr ich entsprechend der Darstellung der Aethyl-

verbindung in der Weise, dass ich zwei Mol. trocknes Piperidin (30,0 g) mit der vierfachen Menge wasserfreien Aethers verdünnt aus einem Tropftrichter tropfenweise unter Umschütteln zu einer Lösung von 1 Mol. (25,82 g) Oxäthylphosphinchlorür, welches ebenfalls mit der vierfachen Menge wasserfreien Aethers verdünnt war, zufliessen liess. Auch hier trat schon bei den ersten Tropfen heftige Reaktion unter Erwärmung und Abscheidung von salzsaurem Piperidin ein. Während der ganzen Operation musste durch Eiswasser gekühlt werden. Nach mehrstündigem Stehen wurde das gebildete salzsaure Salz von der ätherischen Lösung möglichst schnell an der Luftpumpe abfiltriert und der Rückstand mit wasserfreiem Aether wiederholt nachgewaschen. Die Lösung befreite ich vom Aether durch Destillation auf dem Wasserbade. Es hinterblieb ein farbloses Oel, das noch durch im Aether in Lösung gewesenes salzsaures Piperidin getrübt war. Nach der Filtration durch ein trocknes Filter unterwarf ich das Oel der Fraktion im Vakuum, wobei die Hauptmenge der Substanz unzersetzt bei einer Temperatur von 125° und 25 mm Druck destillierte. Dieser Körper hatte sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_2H_5OPCl_2 + 2C_5H_{10}NH = C_2H_5OP\begin{matrix}Cl\\ C_5H_{10}N\end{matrix} + C_5H_{10}NH\,HCl.$$

Die Analyse bestätigte diese Formel.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,4566 g Substanz mit Silbernitrat im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 180° und zwölf Stunden lang erhitzt. Statt rauchender Salpetersäure wandte ich konz. Salpeter-

säure mit gleichen Teilen Wasser an. Die Analyse ergab 0,3626 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 18,10 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,15 %	Cl = 18,10 %.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1852 g Substanz angewandt, welche bei 25° C. und 769 mm Barometerstand 11,8 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 7,19 % lieferten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,16 %	N = 7,19 %

Diese Verbindung ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Wasser heftig reagiert. In wasserfreiem Aether ist sie sehr leicht löslich. Durch Erhitzen an der Luft spaltete sich bei 180° unter Bildung einer rötlichen dicken Flüssigkeit Chloräthyl ab, welches angezündet mit grüngesäumter Flamme brannte. Der Rückstand wurde mit warmem Benzol extrahiert, wobei amorpher Phosphor zurückblieb. Die Lösung von Benzol, durch Absaugen im Exsikkator befreit, hinterliess eine harzige Masse. Zur Reinigung behandelte ich dieselbe mit heissem Aether unter Zusatz von etwas Holzkohle. Nach schneller Filtration und Verdunsten des Aethers im Exsikkator erhielt ich ein Harz, das an der Luft zerfloss.